DE

ACIDIS POLYTHIONICIS.

DISSERTATIO
INAUGURALIS CHEMICA

QUAM

CONSENSU ET AUCTORITATE

AMPLISSIMI PHILOSOPHORUM ORDINIS

IN

ALMA LITERARUM UNIVERSITATE

FRIDERICA GUILELMA

PRO

SUMMIS IN PHILOSOPHIA HONORIBUS

RITE CAPESSENDIS

DIE XI. M. MARTII A. MDCCCXLVIII

H. L. Q. S.

PUBLICE DEFENDET

AUCTOR

FRIDERICUS KESSLER

MARCHICUS.

ADVERSARII ERUNT:

G. WIEDEMANN, PHIL. DR.

F. KÖERTE, PHIL. CAND.

F. PLETTNER, PHIL. STUD.

BEROLINI

TYPIS GUSTAVI SCHADE.

VIRO

AMPLISSIMO, CELEBERRIMO

EILHARD MITSCHERLICH

MEDICINAE ET PHILOSOPHIAE DOCTORI, PROFESSORI PUBLICO ORDINARIO, BORUSSORUM REGIS A CONSILIIS MEDICIS INTIMIS, ORDINIS AQUILAE RUBRAE, ILLIUS QUI NOTATUR »POUR LE MÉRITE«, ORDINIS RUTHENICI WLADIMIRI, SUECICI STELLAE BOREALIS EQUITI, ACADEMIAE REGIAE COMPLURIUMQUE SOCIETATUM LITERARIARUM SODALI ETC.

STUDIORUM

MODERATORI BENEVOLENTISSIMO

HASCE

STUDIORUM PRIMITIAS

INTIMAE VENERATIONIS SIGNUM

OFFERT

AUCTOR.

Inter omnes corporum simplicium cum oxygenio combinationes sulphuris et propter magnam earum varietatem et, quoniam ad theoriam de constitutione eorporum compositorum perserutandam maximi momenti fore promittant, quae examinentur dignae esse mihi visae sunt. Quibus iampridem quatuor cognitis: aeidis sulphurico, hyposulphurico, sulphuroso, dithionoso, illud a Langlois prolatum, ab eo chemicisque Gallicis acidum hyposulphuricum sulphuratum, a Berzelio vero acidum trithionicum nominatum seriem investigationum fecundissimarum aperuit, ex quibus praecipue Fordos et Gélis de acido tetrathionico, Wackenroder de acido penthationico commemorare mihi liceat, dum ex labore Plessy, hoc tandem anno publicato, patet, sulphur et oxygenium pluribus etiam rationibus inter se coniungi posse. Veruntamen compluribus de causis disquisitio illorum corporum difficultatem quandam praebet. Nam reactiones plurimae omnibus sunt communes, mutabilitas acidorum, ubi sunt aut basibus coniuncta,

aut seorsim soluta, prohibet ne longum per tempus ea conservare possis, quod quidem ad confundenda analyseos resultata maxime confert, compluria enim acida saepe ex-oriuntur, ubi unum tantum nasci velis.

Quum perscrutatio acidi dithionosi multum valere mihi videatur ad cognoscenda alia acida sulphuris, imprimis ea, quae, quinque atomos oxygenii coniunctas cum tribus vel pluribus sulphuris continentia, nomine acida poly-thionica significo: primum de dithionitibus quaedam non-dum satis explicata proferam.

I.

ACIDUM DITHIONOSUM.

Huius acidi sales primo a Gay-Lussac, deinde ab Herschell amplissime tractati sunt, recentiore tempore prae-cipue Rammelsberg, Lenz, Fordos et Gélis salium illius acidi duplicium magnam copiam obtulerunt.

Dithionitis kaliei cum aqua connubia usque hodie quatuor descripta sunt, sal sine aqua crystallisatus non-dum obtineri potuit. Unum eorum Rammelsberg [1]) nominat, cuius analyses accuratissime cum formula $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ congruunt. Doepping [2]) autem, disiungens solutionem pen-

[1]) Poggendorff's Annalen 56, 295.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. 46, 172.

tasulphureti kalici cum solutione chromatis kalici duas novas formas salis obtinuit: alteram in parvis prismatibus, formulam $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ praebentem, alteram, formula $2\dot{K}\ddot{S} + 3\dot{H}$ experimendam, in magnis crystallis, quarum forma primaria octaedrum, basi rhombica, fuit[1]. Plessy[2] denique, in parando trithionatem kalicum, dithionitis kalici mentionem fecit, quem duabus aquae aequivalentibus coniunctum, $\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$ obtinuit.

Quod primum attinet ad modum salis parandi a Doeppingio propositum, patet, disiunctionem pentasulphureti cum chromate kalico aequatione:

$$2KS^5 + 8\dot{K}\dddot{Cr} = 5\dot{K}\ddot{S} + 4\dddot{Cr} + 5\dot{K}$$

peragi, unde apparet, hoc modo obtineri in solutione quantitatem kali caustici liberi tantam, quanta sit cum acido dithionoso coniuncta. Quae vero substantia deliquescens haud parum confert ad impuritatem crystallorum, quae ex illis solutionibus gignuntur. Hoc impedimentum facillime evitatur, bichromatem chromati kalico substituendo, sic enim translationem elementorum secundum formulam

$$2KS^5 + 4\dot{K}\dddot{Cr}^2 = 5\dot{K}\ddot{S} + 4\dddot{Cr} + \dot{K}$$

fieri necesse est.

---

[1]) In Berzelii germanam editionem error de hac re irripuit, addita enim est sali prismatico formula $2\dot{K}\ddot{S} + 3\dot{H}$, sali octaedrico formula $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$. conf. Lehrbuch fünfte Ausgabe 3, 122.

[2]) Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. 9, 182.

Salem igitur paravi hoc modo: carbonatis kalici ac sulphuris partes aequales calore quam potui lenissimo liquefeci, massamque fusam partibus circiter decem aquae solvi et huic solutioni, ad + 90° calefactae adieci solutionem bichromatis kalici fervidam inter continuam agitationem, gradatim parvis partibus. Quaqua nova parte bichromatis addita tantus ex oxydatione sulphureti calor proficiscitur, ut solutio per aliquot tempus sponte ebulliat. Si, inversa ratione, solutionem pentasulphureti gradatim adderes maiori bichromatis quantitati, alia producta obtineres: sulphatem kalicum et oxydum chromicum fuscum. Quum denique solutio hepatis coloris fere expers facta sit, oxydo chromico colatione seiuncto, solutionem dithionitis, exiguam sulphureti potius abundantiam, quam chromatis kalici continentem primum in balneo vaporis, tum ad + 30° evaporavi et e liquore sufficienter concentrato prismata tenuia obtinui, quorum, sub campana vitrea, charta colatoria saepius renovata, a lixivia liberatorum duas institui analyses:

I. 1,1322 gr., ad + 210° calefacta dimiserunt 0,0476 gr., calcinata, acido sulphurico humectata et iterum calori rubro vehementi exposita reliquerunt 0,9964 gr. sulphatis kalici, quae aqua soluta colorem neque chartae rubrae neque coeruleae commutaverunt;

II. 0,8779 gr. in cucurbita vitrea acido nitrico fumante oxydata praebuerunt 1,5940 gr. sulphatis barici et 0,0698 gr. sulphuris.

	sec. analys. I.	sec. analys. II.	atom.	e calculo.
$\dot{K}$	47,60		3	48,02
$\ddot{S}$		49,29	3	48,92
$\dot{H}$	4,20		1	3,06
				100,00

In liquore ab illis crystallis caute decantato refrigerando non amplius crystalli depositae sunt, quassando vero, vel bacillo vitreo peragitatus liquor magnam copiam salis in parvis crystallulis granosis exhibuit, dimidiam solutionis fere occupantem. Quas crystallos in solutione, e qua exortae sunt, adiecta parva aquae portione calore adiuvante solvi et refrigerando magnas crystallos, coloris expertes obtinui, quarum forma omnino cum illa a Doeppingio descripta congruit. Hunc salem in pulverem subtilissimum redegi et charta bibula siccatum ad analyses adhibui:

I. 1,5507 gr. calcinata, tum modo supra memorato tractata praebuerunt 1,2221 gr. sulphatis kalici;

II. 1,1397 gr. ad + 180° calefacta amiserunt 0,1565 gr.

III. 2,2616 gr. in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum dimiserunt 0,3046 gr., candefacta praebuere 1,7751 gr. sulphatis kalici.

	sec. analys. I.	sec. analys. II.	sec. analys. III.	atom.	e calculo
$\dot{K}$	42,62		42,45	3	42,79
$\ddot{S}$				3	43,59
$\dot{H}$		13,73	13,47	5	13,62
					100,00

Lixivia denuo evaporata refrigerando novam mihi praebuit copiam earundem crystallorum, quarum autem solutio iam colorem rubrum chartae exploratoriae in coeruleum paullulum commutavit, quod e kali libero, paratione exorto, tum in carbonatem transgresso proficisci mihi persuasi.

Quaestio vero agitata est, num e solutione dithionitis, coquendo solutionem sulphitis kalici concentratam cum sulphure liquescente parata, crystalli eiusdem formae atque compositionis obtineri possint, an sit dithionis kalicus, secundum methodum Doeppingii paratus, ut Berzelius [1]) vult, modificatio isomerica, quae cum originis modo intime coniuncta sit. Solutionem igitur paravi dithionitis usitato modo, coquendo sulphitem cum sulphure, eamque ad + 115° bullientem, a sulphure superfluo colatam tres in partes divisi. Prima pars ad + 30° evaporata est, et crystallos tantum generis prismatici praebuit. Altera pars, simulatque, ad + 30° evaporata, primas crystallos prismaticas deposuisset, refrigerata, deinde vehementer agitata est, unde crystalli octaedricae exortae sunt. In tertiam vero, ad + 30° refrigeratam crystallulum salis octaedrici deposui et statim ab initio profectae sunt crystalli tantum octaedricae. Ubi e solutione quadam semel exortae sunt crystalli octaedricae, coercendo et refrigerando postea semper nascuntur crystalli eiusdem generis, etsi solutio ad

---

[1]) Berzelius Lehrbuch, 5. Ausg. 3, 121.

+40° evaporata est. Quum igitur, tractationem varians, mea sponte, aut unam tantum formam salis, aut alteram tantum, aut utramque ex eodem liquore adeptus sim, indicata salis indoles nihil cum isomeria commune praebere mihi videtur: hic sal in crystallisatione tantum phaenomenon dithioniti natrico [1]) simile ostendit.

Crystalli octaedricae hoc modo paratae plane expertes coloris, splendentes, aere nisi nimis humido non deliquescunt. Solutio plane neutra neque decomponitur, si eam conserves vasis vel apertis vel clausis, neque coquendo. Sub campana supra acidum sulphuricum concentratum profectae, vel ad + 40° calefactae manifesto fatiscunt. Salis in crystallis incoluminibus:

I. 1,4287 gr. in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum amiserunt 0,1903 gr. Ex his praebitis 1,2384 gr.:

a) 0,2867 gr. calcinata, acidoque sulphurico tractata et iterum candefacta reliquerunt 0,2620 gr. sulphatis kalici;

b) 0,4132 gr. acido nitrico fumante tractata, deinde cum solutione chloratis kalici in acido nitrico p. s. 1,2 calefacta, donec omne sulphur solutum sit, et solutione chloreti barici praecipitata praebuerunt 1,0230 sulphatis barici.

Salis in pulverem subtilem redacti:

---

[1]) Mitscherlich Lehrbuch, 4. Ausg. II, 60.

II. 5,1114 gr. in vacuo amiserunt 0,6915 gr. Ex his praebitis 4,4199 gr.:

a) 1,0863 gr. reliquere 0,9951 gr. sulphatis kalici;

b) 1,0069 gr. exhibuere 2,4712 gr. sulphatis barici.

Compositio ergo salis fuit:

	sec. analys. I.	sec. analys. II.	atom.	e calculo.
$\dot{K}$	42,84	42,84	3	42,79
$\dddot{S}$	44,16	43,67	3	43,59
$\dot{H}$	13,32	13,53	5	13,62
	100,32	100,03		100,00

Doepping salis octaedrici ab ipso descripti octo instituit analyses. Salem inter chartam bibulam siccatum invenit contineri 42,38 et 42,47 p. c. kali[1]) atque 13,21 et 13,24 p. c. aquae[2]). Quae resultata melius cum formula a me indicata congruunt, quam cum ipsius formula, quae 43,39 p. c. kali et 12,42 p. c. aquae postulat. Ad quintam et sextam analyses, aquae copiam indicandas, Doepping salem supra acidum sulphuricum concentratum aliquando siccatum adhibuit, qua re eum partem aquae amisisse verisimillimum est, et numeri reperti nulli momenti sunt. Septima et octava denique analyses Doep-

[1]) 1,641 gr. praebuere 1,286 gr. sulphatis kalici; 1,337 gr. praebuere 1,050 gr. sulphatis kalici.

[2]) 3,869 gr. dimis. ad + 150° 0,511 gr. aquae; 1,511 gr. dimis. ad + 150° 0,200 gr. aquae.

pingii solum demonstrant, salem ad + 150° siccatum esse aqua expertem. Equidem censeo, nullum dubium fore de identitate salium a me et illo descriptorum, tum colorem flavum, quem Doepping sali attribuit, exortum esse puto e parva quantitate chromatis kalici. Pari modo salem a Plessy, formula $\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{H}$ memoratum eundem esse mihi persuasi, resultata enim analyseos distincta ille non publicavit.

Dithionis kalicus igitur tribus rationibus aqua coniunctus accipi potest, quae formulis indicandae sunt:

$$3\dot{K}\ddot{S} + \dot{H},\quad \dot{K}\ddot{S} + \dot{H},\quad 3\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{H}$$

quarum combinationum secundam, a Doeppingio solum descriptam ego quidem nunquam obtinui, quam vero, si respicere mihi liceat ad Doeppingii parationis methodum, verisimile est, exoriri tantum e liquoribus, quibus magnus insit kali liberi excessus.

Dithionis kalicus cum cyaneto hydrargyrico. Acidis, quae acido dithionoso infirmiora dicuntur, acidum hydrocyanicum adnumerandum est. Nam, si solutioni dithionitis kalici vel natrici solutio acidi hydrocyanici, e cyaneto hydrargyrico et acido hydrothionico parati admiscetur, etiam hora praeterlapsa nulla turbatio prodit. Ad quam acidi hydrocyanici proprietatem pertinere puto illud, quod cyanetum hydrargyricum ab aliis oxydi hydrargyrici salibus, nec non a chloreto, brometo, iodeto hydrargyricis plane aliter in dithionites agat. Ubi

enim solutiones modice dilutas dithionitis kalici et cyaneti hydrargyrici confundas, nulla nec frigore neque calore commutatio exoritur. Addendo autem alcohole absoluto, vel solutionibus concentratis adhibitis praecipitatum post aliquot tempus deponitur, quod microscopii ope spectatum, duobus salibus forma diversa constat; alter utpote lamellae tenues, alter granula subrotunda. Quum uterque aqua difficile solvatur, alcohole difficilius etiam, nullo modo separare illos mihi contigit. Frustra etiam, primo solutionem dithionitis, deinde cyaneti in excessu adhibens, salem forma homogena obtinere conatus sum. Si vero solutione cyaneti hydrargyrici, ad $+30^0$ satiata, pars aequivalens dithionitis kalici solvitur, tum solutioni additur decima circiter pars alcoholis absoluti, liquor deinde seponitur, donec praecipitatum, cuius mentionem feci non amplius augeatur: lixivia in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum coercita interdum deponit salem in quadrilateris prismatibus splendentibus. Hic sal, charta bibula siccatus, post aliquot tempus, acidum hydrocyanicum amittens, colorem flavum induit, in vacuo vero, aqua plane liberatus, qua tractatione duas tantum partes centesimales amittit, opacus quidem factus est, nullam vero aliam commutationem postea iniit. Sal ita siccatus, in tubulo vitreo calefactus, evolvit gas sulphurosum, cyanum, hydrargyrum, sulphuretum hydrargyricum, relinquens residuum liquefactum, quod sulphureto sulphatoque kalico constat. Facile aqua solvitur, solutio eius fortiter alcalina per

aliquot tempus pulverem e flavo rubrum deponit, odorem acidi hydrocyanici dispergens. Crystallorum, aqua liberatarum analyses duas institui.

I. 0,5851 gr., accessu aeris calcinata, acido sulphurico humectata et iterum ad calorem rubrum calefacta reliquerunt 0,2287 gr. sulphatis kalici.

II. 0,6664 gr., acido nitrico fumante tractata praebuerunt 0,6768 gr. sulphatis barici atque 0,0058 gr. sulphuris. E solutione, sulphate barico colata, chloretum barieum superfluum ope acidi sulphurici remotum, solutio ad minus volumen redacta est, et ex ea hydrate natrico 0,3216 gr. oxydi hydrargyrici praecipitata sunt.

Lixivia ab illis crystallis decantata et in vacuo evaporata, denuo crystallos deposuit, quarum forma, num primarum aequalis an diversa fuerit, non definite decernam, uno enim tantum experimento illam obtinui. Huius salis, in vacuo antea siccati.

III. 1,0930 gr. acido nitrieo fumante tractata 1,1610 gr. sulphatis barici et 0,1155 gr. sulphuris praebuerunt. Baryta remota, et per liquorem, ammoniaco et acido hydrocyanico antea admixtis, gas hydrothionicum perduetum est, quo 0,5586 gr. sulphureti hydrargyrici praecipitata sunt. Liquore ad siccum redaeto, residuum candefactum 0,4425 gr. sulphatis kalici reliquit.

Hydrargyrum salibus contineri cyanetum supponens, hancce utriusque compositionem computavi:

	sec. analys.			atom.	e calculo
	I.	II.	III.		
$\dot{K}$	21,14		21,90	1	21,31
$\ddot{S}$		22,21	23,99	1	21,71
Hg Cy		56,30	55,51	1	56,98
			101,40		100,00

Iam vero alteri sali, ad analysin tertiam adhibito, nonnihil dithionitis hydrargyrico-kalici, amisso acido hydrocyanico exorti, infuisse verisimile est, quod magnum inter numeros analyseos et computationis discrimen excuset.

Si solutioni dithionitis kalici solutio cyaneti hydrargyrici sufficiens affunditur, deinde vero acidum quodcunque oxygenium continens, ut acidum sulphuricum, nitricum, oxalicum inmittitur: paullatim acido hydrocyanico evoluto copiosum exoritur praecipitatum, quod si id abluere coneris, aut calori aquae fervidae exponas, colorem nigrum induens in sulphuretum hydrargyricum se convertit. Acido hydrochlorico vero affuso praecipitatum exoritur album, quod abluendo colorem tantum subflavum iniit, coquendo vero omnino non mutatur. Quod facile explicandum, nam quum acidum hydrochloricum compositionem cyaneti hydrargyrici destruat, inde chloretum hydrargyricum proficiscitur, quod cum sulphureto hydrargyrico coniungitur. In liquoribus filtratis semper acidum sulphuricum animadverti licuit.

Quum igitur cyanetum hydrargyricum quibusdam conditionibus similem oxydo argentico decompositionem acid

dithionosi efficiat, quaestio agitata est, num sal iste ad acidi dithionosi quantitatem enucleandam satis adeptus sit. Ponderibus aequivalentibus sulphureti hydrargyrici (116,0) ac sulphatis barici (116,6) minime differentibus, utriusque — si decompositionem recte modereris — corporis quantitatem fere aequalem obtineas necesse est. Attamen primum acidum nitricum adhibens, sulphatis barici quantitas dimidia fere sulphureti hydrargyrici excedens deprehensa est, acido acetico vero utens, sulphureti hydrargyrici quantitatem, quae calculatam quatuor part. cent. superavit, sulphatis barici vero duabus part. cent. computata inferiorem accepi. Tandem mihi contigit, ut acido nitrico etiam adhibito, dithionitem cum cyaneto hydrargyrico ita disiungerem, ut decompositio plane responderet formulae:

$$\ddot{S} + \dot{H} + HgCy = \dddot{S} + HgS + HCy$$

Hisce vero, methodum adhibens, cautelis utaris: dithionitem addita quantitate triplici cyaneti hydrargyrici aqua in cucurbita vitrea, longo collo, dissolve, adde guttam unam acidi nitrici p. s. 1,2 et coque, donec praecipitatum prius flavum fere nigrum redditum sit, neque liquor amplius odorem acidi hydrocyanici dissipet. Liquori deinde ad + 30° refrigerato denuo guttam unam acidi nitrici affunde et coque: toties denique repete manipulationem quoties addendo acido nitrico praecipitatum efficiatur. Si operationem accelerare conareris, totam quantitatem acidi nitrici initio addens, vel guttam unam illius in liquorem, dithionitem adhuc intactum continentem

fervidum infundens: semper pars illius, reactionem cyaneti hydrargyrici effugiens, ita decomponitur, ut gas nitri exoriatur atque sulphur deponatur. Quod quoque accidit, ubi acidum nitricum acido nitroso inquinatum est, nunquam vero evolvitur gas sulphurosum.

1,8632 gr. dithionitis kalici crystallisati ($3\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{H}$) hoc modo decomposita praebuerunt 1,9730 gr. sulphureti hydrargyrici et 1,9785 gr. sulphatis barici. — E sulphureto computantur acidi dithionosi 43,82 partes centesimales, e sulphate 43,70 part. cent., e formula vero $3\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{H}$ 43,59 p. c.

Dithionis natricus. Huius salis crystalli, ut satis constat, quinque aquae aequivalentes continent. Quarum crystallorum in pulverem subtilissimum redactarum et charta bibula siccatarum

6,3642 gr. amiserunt in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum 2,3073 gr.

	sec. analys.	atom.	e calculo
$\dot{N}a$		1	24,98
$\ddot{S}$		1	38,72
$\dot{H}$	36,26	5	36,30
			100,00

Crystalli integrae hac via non plane aqua liberandae sunt.

Dithionitem ammonicum accepi praecipitans solutionem dithionitis strontici carbonate ammonico atque ammoniaco caustico. Temperaturas diversas, quarum mi-

nima vero + 12° adhibens, salem forma dithionitis kalici octaedrici obtinere nequivi. E solutione coercita, sub campana supra acidum sulphuricum evaporata, salem accepi in lamellis tenuibus deliquescentibus, quarum

0,5913 gr., cum cyaneto hydrargyrico, uti sal kalicus tractata praebuerunt 0,8864 gr. sulphureti hydrargyrici et 0,8951 gr. sulphatis barici.

	sec. analys.		atom.	e calculo
$\dot{N}H^4$			3	33,77
$\ddot{S}$	62,03	62,30	3	62,34
$\dot{H}$			1	3,89
				100,00.

Quem salem Rammelsberg iam perscrutatus est. Liquor a crystallis remotus, deinde leni calore, paullulum coercitus et caute refrigeratus crystallos in tabulis hexagonalibus deposuit, quarum

0,8723 gr. cyaneto hydrargyrico tractata praebuerunt 1,3760 gr. sulphureti hydrargyrici et 1,3813 gr. sulphatis barici.

	sec. analys.		atom.	e calculo
$\dot{N}H^4$			1	36,13
$\ddot{S}$	65,27	65,16	1	64,87
				100,00.

Si solutio concentrata dithionitis ammonici coquitur, magna acidi hydrothionici nec non sulphureti ammonici quantitas evolvitur, dum sulphur liquefactum a solutione seiungitur. Quae decompositio frigore quoque, sed leniter

tantum in solutionibus concentratis efficitur. Solutio dithionitis ammonici cum cyaneto hydrargyrico, non acido adiecto, cocta evolutionem cyaneti ammonici praebet, dum dithionis hydrargyrico-ammonicus nascitur, minime vero sulphuretum hydrargyricum praecipitatur.

Dithionis stronticus. Hunc salem mihi suppeditavi optimo cum successu, solvens partes aequivalentes, sive ponderis partes sex nitratis strontici atque septem dithionitis natrici quantitate aquae fervidae quam minima, et confundens solutiones calidas. E solutione in loco frigido nonnullas per horas collocata totam fere quantitatem dithionitis strontici in crystallos magnas concretam inveni, duabusque tantum crystallisationibus eum a nitrate natrico inquinante plane liberavi. Crystallorum compositione ab Herschell et Rammelsberg iam investigata, hasce analyses institui tantum, ut, quomodo aqua in illis sese habeat certior fierem. Rammelsberg enim animadvertit, hunc salem ad + 180° 6 partes cent. aquae retinere, quae unae prope atomo respondent.

I. 1,3369 gr., ammoniaco caustico et carbonate ammonico praecipitata praebuerunt 0,6814 gr. carbonatis strontici.

II. 1,1630 gr. in balneo vaporis amiserunt 0,2853 gr. et nihil amplius usque ad + 180°.

III. 1,2087 gr. in balneo vaporis dimiserunt 0,2985 gr. neque pondere commutata sunt usque ad + 180°, calore maiore decomposita sunt. Eadem calcinata, acido sulphu-

rico humectata, iterum calori rubro exposita reliquere 0,7700 gr. sulphatis strontici.

	sec. analys.			atom.	e calculo
	I.	II.	III.		
$\dot{Sr}$	35,82		35,98	1	35,83
$\ddot{S}$				1	33,12
$\dot{H}$				1	6,21
$\dot{H}$		24,53	24,47	4	24,84
					100,00

Crystallos, balneo vaporis desiccatas, e multitudine parvarum crystallorum, forma prismatica consistere facile cognosces, quae quoque obtinentur, si solutio concentrata salis alcoholi fervido infunditur, vel calore $+ 50^0$ et supra evaporatur. Crystalli hoc modo acceptae et inter chartam bibulam calefactam siccatae ad analysin adhibitae sunt.

0,8321 gr. calcinata, acido sulphurico tractata et iterum candefacta exhibuerunt 0,7013 gr. sulphatis strontici.

	sec. analys.	atom.	e calculo
$\dot{Sr}$	47,60	1	47,67
$\ddot{S}$		1	44,07
$\dot{H}$		1	8,26
			100,00

Dithionis calcicus accipi quoque potest confundendo solutiones partium aequivalentium, sive ponderis partium septem chloreti calcici crystallisati ($Ca\,Cl + 6\,\dot{H}$) atque octo dithionitis natrici, calore paratas. Refrigerando

primae crystalli acceptae sunt chloreti natrici, quarum maior etiam pars obtinetur, si solutio calore ne + 50° superante coercetur. Ubi vero solutio illo gradu caloris turbari incipit, omnis fere quantitas chloreti natrici crystallisatione remota est, et nunc, solutionem decantans, eamque ad + 30° evaporans obtineas crystallos dithionitis calcici puras.

Dithionis magnesico-kalicus. Hunc salem, a Rammelsberg iam descriptum, mihi suppeditavi miscendo solutiones, calore paratas, dithionitis kalici atque sulphatis magnesici, partibus aequivalentibus. Refrigerando magna copia crystallulorum praecipitatur, quos sulphatis duplicis esse facile cognosces. Lixivia, illis remota, atque amplius, primum calore modico, denique vero in vacuo coercita praebet crystallos dithionitis duplicis, quas egregia magnitudine accipies, si posueris in solutione coercita crystallulum iam formatum. Crystalli, manibus tactae, deliquescunt, non vero in aëre nisi nimis humido. Fusae sunt iam ante + 100°, sulphur liberum dimittentes.

Dithionis magnesico-ammonicus. Hunc salem duplicem paravi praecipitans solutionem sulphatis duplicis solutione dithionitis strontici. Solutio coercita calore facillime turbatur, neque crystallos deponit, nisi temperatura puncto glaciali inferiore, in aere facilius quam salis kalici humescentes, forma salis duplicis kalici. Fusae etiam sunt ante + 100°. Crystallorum analysis:

I. 0,7659 gr. fusa cum carbonate natrico atque ni-

trate kalico, aqua fervida soluta reliquerunt 0,0760 gr. magnesiae;

II. 0,4361 gr., ammoniaco et phosphate natrico praecipitata exhibuerunt 0,1131 gr. pyrophosphatis magnesici;

III. 0,5252 gr., solutione nitratis argentici calefacta praebuere 0,6547 gr. sulphureti argentici.

	sec. analyses.			atom.	e calculo
	I.	II.	III.		
$\dot{N}H^4$				1	13,26
$\dot{M}g$	9,92	9,28		1	10,24
$\ddot{S}$			48,25	2	48,96
$\dot{H}$				6	27,54
					100,00

II.

ACIDUM TRITHIONICUM.

Hoc acidum obtineri potest aqua solutum, si ex solutione trithionatis kalici, acido silico-hydrofluorico caute admisso, silico-fluoretum kalicum praecipitatur. Solutionem acidam ne in frigore quidem glaciali in vacuo coercere potui, quin acidum sulphurosum egrederetur.

Trithionas kalicus methodis variis parari potest. Langlois[1]) primus eum parare docuit, digerendo solutionem bisulphitis kalici, ad + 60° cum abundante sul-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. III. Sér. 4, 77.

phure. Quum vero hoc modo magna quantitas salis iam exorti calore iterum decomponatur, Plessy[1]) demonstravit, facilius certiusque eum obtineri, si per solutionem dithionitis kalici ad + 30° calefactam, gas sulphurosum ducatur. Langlois[2]) deinde salem paravit ducendo gas sulphurosum per solutionem sulphureti kalici; exoritur sal denique in paratione tetrathionatis kalici ex iodo et dithionite, quantitate eo maiore, quo temperatura intensior est. Quarum omnium, quas recitavi, methodorum, tertiam viri cel. Langlois ad parandum salem optimam censeo, qua paratio dithionitis et trithionatis una operatione coniungatur. Tribus enim aequivalentibus acidi sulphurosi primum e sulphureto exoritur dithionis, secundum formulam:

$$2KS + 3\ddot{S} = 2\dot{K}\not{\ddot{S}} + S$$

tribus aliis deinde e dithionite trithionas secundum aequationem

$$2\dot{K}\not{\ddot{S}} + S + 3\ddot{S} = 2\dot{K}S^3O^5 + 2S$$

Salis secundum methodum viri cel. Plessy parati, saepius iterum, non alcoholis, sed aquae tantum ope crystallisati, in pulverem subtilissimum redacti, et in vacuo siccati hasce institui analyses:

I. 1,1472 gr. candefacta reliquerunt 0,7363 gr. sulphatis kalici;

---

[1]) Ann. Chim. Phys. III. Sér. 11, 182.

[2]) Comptes rendus 20, 503.

II. 0,7806 gr., acido nitrico fumante oxydata praebuere 1,9962 gr. sulphatis barici et 0,0055 gr. sulphuris;

III. 0,9295 gr. cocta sunt cum solutione 2,5 gr. cyaneti hydrargyrici. Accepta sunt praecipitati nigri, in vacuo siccati 0,8018 gr. E liquore filtrato, ope nitratis barici obtinui 1,6108 gr. sulphatis barici. Praecipitati nigri vero tota quantitas, una cum filtro aqua regis soluta exhibuit 0,8016 gr. sulphatis barici.

Tertiae analyseos numeri oxygenium quoque indicant, cuius computationem, quum ad eruendum oxygenium in aliis acidis polythionicis eadem methodo usus sim, hoc loco fusius explicabo. Coquendo enim acidum polythionicum quodvis, vel salem eiusdem sufficiente cyaneti hydrargyrici quantitate nunquam gas sulphurosum aut hydrothionicum emittitur, neque exoritur acidum hyposulphuricum aut hydrosulphocyanatum. Nulla pars igitur aut sulphuris amittitur, aut oxygenii augetur, sed tria tantum, omni acido polythionico destructo, corpora nova apparent: acidum sulphuricum, et — omittens quaestionem, quibus rationibus in praecipitato nigro coniuncta sint — sulphur et hydrargyrum, cuius quantitas reperitur, si subtrahitur a pondere praecipitati nigri pondus sulphuris in eo contenti et quantitate sulphatis barici praebita indicati. Hydrargyrum enim, quum ex oxydo hydrargyrico exortum sit, indicat, quantum oxygenii ab oxygenio acidi sulphurici inventi subtrahendum sit, ut oxygenium acidi polythionici obtineatur.

Sic hoc loco reperitur: Praecipitatum nigrum praebuit 0,8016 gr. sulphatis barici, quae indicant 0,1100 gr. sulphuris. Quum praecipitati ipsius quantitas sit 0,8018 gr., remanent 0,6918 gr. hydrargyri, quibus aequivalent 0,0553 gr. oxygenii. Ex 1,6108 gr. sulphatis barici deinde computantur 0,5524 gr. acidi sulphurici, quae vero continent 0,2210 gr. sulphuris et 0,3314 gr. oxygenii. Universae igitur et sulphuris et oxygenii quantitates computantur:

$$S = 0{,}2210 \text{ gr.} + 0{,}1100 \text{ gr.} = 0{,}3310 \text{ gr.}$$

$$O = 0{,}3314 \text{ gr.} - 0{,}0553 \text{ gr.} = 0{,}2761 \text{ gr.}$$

Quae resultata, cum istis, analysibus prima et secunda repertis composita talem salis compositionem praebent:

	sec. analyses.			atom.	e calculo
	I.	II.	III.		
$\dot{K}$	34,71			1	34,87
S		35,78	35,60	3	35,53
O			29,70	5	29,60
					100,00

Si ad numeros, e quibus sulphur et oxygenium computata sunt, respiciamus, facile cognoscitur, sulphuris quantitates, et acido sulphurico, et praecipitato nigro contentas rationem prope 2:1 inter se habere, oxygenium vero, hydrargyro aequivalens sextam prope partem oxygenii, acido sulphurico contenti esse, unde concluditur, decompositionem acidi trithionici cum aqua et cyaneto hydrargyrico talem in modum peractam esse:

$$S^3O^5 + HO + HgCy = 2SO^3 + HgS + HCy$$

Langlois primus ad enucleandam huius salis oxygenii quantitatem methodum novam docuit, quam tum viri cel. Fordos et Gélis, tum Plessy in suis disquisitionibus secuti sunt: gas chlorum inducatur acido, vel solutioni salis, quo, acido hydrochlorico oriente fiat, ut omne sulphur in acidum sulphuricum commutetur; quo peracto gas chlorum liberum hydrargyro metallico digerendo in chloretum hydrargyrosum convertatur, et quantitas acidi hydrochlorici exorti nitrate argentico terminetur. Oxygenii pars chloreto argentico aequivalens deinde oxygenio acidi sulphurici inventi subtrahatur, unde remaneat oxygenium acidi polythionici. Haec methodus vero in effectu tamen difficultates ostendit, ab illis chemicis gallicis nunquam indicatas. Pars enim sulphuris in primis operationis stadiis hydrogenio coniungitur et in aerem emittitur, quae quidem in acido trithionico exigua, in aliis acidis polythionicis vero non plane omittenda est, pars altera etiam statu libero secernitur, quam in acidum sulphuricum permutare conans, longum interdum tempus frustra perages.

Methodus autem oxygenium acidorum polythionicorum opere cyaneti hydrargyrici eruens, tum quoque adhibenda est, quum acidum hydrochloricum solutioni iam admixtum est, uti est in liquoribus, qui decompositione chloreti sulphurosi, aut ope aquae aut ope acidi sulphurosi paratae sunt. Acida enim illis contenta non eadem esse atque acida salium baricorum, quos Plessy ex eis sibi suppe-

ditavit, verisimillimum videtur, si comparantur ea, quae dicam de transitione acidi pentathionici in acidum tetrathionicum (pag. 50). Nam ubi acidum polythionicum quodvis, acidum hydrochloricum continens coquas cyaneto hydrargyrico, omne quoque acidum cum illo in acidum sulphuricum, sulphur et hydrargyrum decomponitur, sed sulphuretum hydrargyricum depositum tantam chloreti hydrargyrici quantitatem secum praecipitat, quantam secundum formulam, ab H. Rose datam: $2HgS + HgCl$ accipere potest. Quae, ut ita dicam, inquinatio calculum valde complicaret, nisi facile removenda esset, solutione ammoniaci caustici et nova quantitate cyaneti hydrargyrici adiectis, unde redundat: chloretum ammonicum cum cyaneto hydrargyrico basico solvi, dum sulphuretum hydrargyricum (cum sulphure) sine ulla inquinatione remaneat in filtro. Solutionem filtratam denuo acidulare et in ea acidum sulphuricum ope salis barici enucleare possis, neque tum alia computationis tibi praebent elementa, ac si nullum acidum hydrochloricum interfuisset.

Reactiones trithionatis kalici complures iam a Langlois et a Plessy communicatae sunt, nonnullas vero ego ea tantum ratione institui, easque recito, ut reliquorum acidorum polythionicorum reactiones disserens, ad has delegare possim.

Nitras argenticus in solutione neutra vel acidulata trithionatis kalici statim efficit praecipitatum album, quod celeriter colorem flavum, fuscum, denique nigrum induit.

Nitrate hydrargyroso statim praecipitatum nigrum exoritur, sulphuretum hydrargyrosum, dum liquore supernatante continetur acidum sulphuricum.

Chloretum hydrargyricum celeriter praecipitatum album procreat, dum liquor supernatans colore opali semipellucidus remanet.

Cyaneto hydrargyrico celeriter praecipitatum flavum, frigore paullatim, coquendo statim nigrescens nascitur.

Chloretum stannosum nullam commutationem profert.

In solutione trithionatis kalici, antea ammoniaco persaturata nitrate argentico, cyaneto hydrargyrico, sulphhydrate sulphammonico nulla commutatio prodit.

In solutione trithionatis kalici antea cum kali caustico cocta acetas plumbicus nullum praecipitatum efficit.

Si sal siccus cum acido hydrochlorico concentrato coquitur, charta, solutione acetatis plumbici tribasici imbuta, et vaporibus immersa nigrescit.

Sal siccus iam calore + 70°—80° in sulphatem, gas sulphurosum et sulphur decomponitur.

Trithionas natricus. Quamvis iam Langlois frustra trithionatem natricum tum e bisulphite tum e sulphureto sicut salem kalicum parare conatus sit, neque ego, dithionitem acido sulphuroso tractans meliorem eventum adipisci me confessus sim, tamen speravi, fore ut salem mihi suppeditarem ea ratione, qua chloras quoque

natricus paratur, neque vero propositum consecutus sum. Solvi partes acquivalentes trithionatis kalici ac bitartratis natrici singulas in quam minimis quantitatibus aquac calidae, et solutiones mixtas celeriter ad 0° refrigeravi. Postquam bitartras kalicus non amplius depositus est, lixiviam, trithionatem natricum continentem in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum coercui (calore maximo + 4°). Solutione ad dimidiam voluminis fere coercita, et parva quantitate tartari denuo crystallisati remota, gas sulphurosum dimitti incipit, deinde crystalli sulphatis natrici, denique dithionitis depositae sunt, ac ne minima quidem quantitas sulphuris prodiit. Decompositio igitur salis hoc modo tantum fieri potuit:

$$3\dot{Na}S^3O^5 = 4\ddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 2\dot{Na}\ddot{\bar{S}}$$

Quo ex phaenomeno dilucide apparet, quam ob rem sulphuris praecipitatio semper existat, ubi solutio dithionitis natrici, acido sulphuroso saturata coercetur. Nam sicut in sale kalico, ita hic quoque verisimile est nasci trithionatem tetrathionatemque natricos, quorum hic, sulphure decesso, in illum se commutet, ille iterum modo supra commemorato denique decompositus sit.

T r i t h i o n a t e m b a r i c u m accipies, si solutionem concentratam salis kalici acido silico-hydrofluorico decompositam, tum carbonate barico satiatam, alcohole absoluto praecipitas. Sal hoc modo paratus speciem prae se fert lamellarum margaritis splendore indutarum, maioribus in

crystallis eum accipere non potui, quod solutio illius salis continuo deposuit sulphatem baricum.

Salis charta bibula siccati

I. 0,9219 gr. candefacta reliquere 0,5862 gr. sulphatis barici;

II. 0,4329 gr., acido nitrico et chlorate kalico tractata, donec omne sulphur solutum fuerit; tum chloreto barico praecipitata praebuerunt 0,8226 gr. sulphatis barici.

	sec analys. I.	sec analys. II.	atom.	e calculo
$\dot{B}a$	41,87		1	41,96
S		26,22	3	26,28
O			5	21,90
$\dot{H}$			2	9,86
				100,00

Non possum, quin experimenta quaedam ad praeparationem trithionatium spectantia commemorem, quae in novissima quoque editione operis Berzelii [1]) recepta sunt. Baumann [2]) enim primo solutionem hyposulphatis manganosi recenter paratam carbonate natrico, et carbonate hydratoque calcico tractans, adeptus est solutiones hyposulphatium (cum carbonate vel hydrate libero), quas statim sulphure digessit: animadvertit post aliquot tempus in liquore colorem flavum et, uti dicit, reactiones acidi

[1]) Lehrbuch fünfte Auflage 3, 122 et 404.

[2]) Archiv für Pharmacie 30, 286.

trithionici, quas tamen singulatim non commemorat. Altero experimento in solutione hepatis (kalici?) suspendit superoxydum manganicum atque gas sulphurosum eam perduxit, qua via quoque trithionatem celeriter nasci sibi persuasit. Ex quibus conclusit, trithionates exoriri ex hyposulphatibus et sulphure, eandem conclusionem Berzelius libro sui fecit.

Quod autem attinet ad secundum genus experimentorum Baumannii, hoc a Langlois, uti iam (pag. 20) demonstravi, institutum est sine superoxydo manganico, ex quo, nisi fefellero, censeo, oxydum manganicum omnino superfluum fuisse. In primo vero experimentorum genere, opus fuit, ut Baumann ad decompositionem hyposulphatis manganosi alcali in excessu adhiberet, quod cum sulphure digestum procreavit polysulphuretum et dithionitem. Quum vero polysulphureta colorem quoque flavum habeant, et dithionites in pluribus reactionibus cum trithionatibus congruant, verisimile mihi videtur, Baumann illa phaenomena confudisse.

Mihi quidem digerenti solutiones hyposulphatium crystallisatorum: kalici, natrici, bariei cum sulphure, e lacte sulphuris accepto, subtilissimo, commutanti et temperaturas inter + 30° et 80°, et concentrationes, non contigit, ut in solutionibus detegerem aut colorem flavum aut minimum indicium acidi trithionici, nitrate argentico et cyaneto hydrargyrico reagentibus, aut producta decompositionis acidi trithionici: acida sulphuricum, sulphurosum,

dithionosum: immo, evaporans denique solutiones filtratas et coercitas, hyposulphates crystallisatos, nullo modo mutatos iterum accepi.

III.

ACIDUM TETRATHIONICUM.

Hoc acidum, sicut trithionicum aqua solutum tantum, non aqua expers obtineri potest et a Fordos et Gélis [1]) primis e tetrathionate barico exhibitum, hic digerendo iodum cum dithionite barico paratus est. Decompositio fit secundum formulam:

$$2MO, S^2O^2 + I = MI + MO, S^4O^5$$

Postea Fordos et Gélis demonstraverunt, chlorum candem reactionem praebere, neque tamen statu libero, sed ubi cum metallis minore affinitate coniunctum sit, veluti in chloretis ferrico [2]), cuprico, aurico [3]), quippe in quibus tertia, vel secunda, vel secunda cum tertia chlori atomus efficaciam exercet, dum chloreta ferrosum, cuprosum, aurosum nata sunt. Tum Plessy, quum chloretum sulphurosum acido sulphuroso decomposuisset [4]) acidum accepit, eoque salem baricum paravit, cuius acidum eadem quidem ratione compositum, neque tamen easdem reactiones prae-

---

1) Comptes rendus 15, 920.
2) Comptes rendus 16, 1185.
3) Annales de Chim. Phys. III. Sér. 13, 394.
4) Comptes rendus 21, 473.

bens invenit, quare huic acido formulam S^8O^{10} tribuit. Dissertatione vero hoc demum anno publicata Plessy[1]) demonstravit, si secundum praeceptum Fordos et Gélis pararetur acidum, semper id exiguam acidi trithionici partem continere, quippe quod, si forte adesset basium validiorum quaedam, propensum sit ad sulphur secernendum, eamque ob causam Fordos et Gélis acidi tetrathionici reactiones proprias plane non observasse. Denique ostendit, acidum tetrathionicum facillime ab acido trithionico esse liberandum, si solutio eius diluta coqueretur, qua ratione ipsum maneret incolume, dum acidum trithionicum decomponeretur in acidum sulphuricum, gas sulphurosum et sulphur.

Ut acidi illius abundantiam mihi suppeditarem, optimo cum successu dithionite plumbico usus sum, quamvis Fordos et Gélis putaverint, tetrathionatem plumbicum e dithionite plumbico et iodo non parari posse propter difficillimam iodeti plumbici solubilitatem.

Parans dithionitem plumbicum cura quadam utaris, nam sal, aqua fere indissolubilis maxima cum pertinacia partem salis plumbici ad praecipitandum adhibiti retinet. Nitrate igitur plumbico ad praecipitandum uti non potes. Praecipitatum vero obtinebis satis purum, si duas partes dithionitis natrici, aqua calida solutas easque dilutas, inter continuam agitationem infundas solutioni calidae quoque

[1]) Annales de Chim. Phys. III. Sér. 20, 162—175.

ac dilutae partium trium acetatis plumbici. Praecipitatum aqua fervida diligenter ablutum deinde permisce parte una iodi, massamque primum pulto similem saepius peragita. Nonnullis diebus exactis in solutione tetrathionatem plumbicum subacidum, in praecipitato iodetum plumbicum parva cum quantitate oxydi plumbici coniunctum deprehendes. Solutionem vero, nitrate hydrargyroso praecipitatum plane flavum exhibentem, ab acido trithionico liberam esse animadvertes. Oxydum plumbicum deinde praecipitetur sufficiente acidi sulphurici quantitate, huiusque excessum, carbonatem baricum caute inmittens, plane secernas. Acidum dilutum inde redundans balneo vaporis ad parvum volumen coercere licebit. Reactiones acidi:

Nitras argenticus statim efficit praecipitatum flavum, quod colorem commutans celeriter fuscescit denique nigrescit.

Nitrate hydrargyroso statim exoritur praecipitatum flavum, frigore et per se, et acidis nitrico vel hydrochlorico dilutis ingestis invariabile, coquendo per se paullatim canescens, acido nitrico diluto albescens. Si acido tetrathionico parva acidi trithionici quantitas admixta est, primae guttae nitratis hydrargyrosi non flavum sed nigrum, vel e cano-flavum praecipitatum efficiunt.

Chloretum hydrargyricum paullatim praecipitatum e subflavo album procreat. Quod Plessy contendit, chloreto hydrargyrico omnino non exoriri praecipitatum, confirmare non possum.

Cyaneto hydrargyrico celeriter praecipitatum flavum, frigore aliquot post horas, coquendo statim nigrescens nascitur.

Acida sulphurosum vel hydrothionicum nullam commutationem in acidum tetrathionicum exercent.

Acidis hydrochlorico concentrato, vel sulphurico modice concentrato additis statim odor acidi hydrothionici spargitur. Acidis dilutis caloris ope reaetio in chartam solutione acetatis plumbiei tribasici imbutam apparet.

Acido sulphurico abundanter addito depositum sulphuris et evolutio acidi sulphurosi efficitur.

Ammoniaco caustico nulla commutatio animadvertitur. Attamen, si solutioni postea acidum inmittitur, nitrate hydrargyroso praecipitatum nigrum apparet.

Sulphureto plumbico, e solutione acetatis acido hydrothionico recenter praecipitato, odor acidi sulphurosi emittitur, dum oxydum plumbicum solvitur. Ex qua memorabili acidi tetrathionici indole etiam luculenter apparet, cur acidum ab oxydo plumbico, quo cum primo coniunctum obtinetur, acido hydrothionico seiungi non possit, quin magna ex parte destruatur. Re vera, si gas hydrothionicum solutioni tetrathionatis plumbici inmittis, longum tempus praeterlabitur, donec primum appareat praecipitatum sulphureti plumbici, quod, si acidi hydrothionici cursum accelerès, quamvis auctum, tamen semper ex acido tetrathionico gas sulphurosum evolvit. Hoc autem, non

egrediens, sed in gas hydrothionicum agens, acidum pentathionicum profert, cuius praesentia reactionibus postea describendis facile cognoscenda est.

In solutione acidi, ammoniaco persaturata nitrate argentico, cyaneto hydrargyrico, sulphydrate sulphammonico nulla commutatio efficitur.

In solutione acidi, antea cum kali caustico paullulum ebullita acetate plumbico praecipitatum nigrum procreatur.

Si carbonatibus kalico, natrico, ammoniaco, barico, strontico, calcico, magnesico addendis solutionem acidi neutrum reddis, vel sulphatibus illis solutionem tetrathionatis plumbici seiungis: coercendo liquorem salem tetrathionicum obtinere frustra tentabis. Nam in liquore continua commutatio locum habet: primum sulphure secreto sal trithionicus exoritur, hic deinde decomponitur modo usitato et quum liberatum acidum sulphurosum sit infirmius, quam ut acidum tetrathionicum nondum decompositum a basibus seiungat, commutatio nullis finibus coercita est. Gas sulphurosum statim egreditur, si acidum concentratum carbonatibus vel oxydis causticis satiare conaris. Acidum autem carbonate barico vel natrico ex parte satiatum in vacuo sine decompositione ad syrupi consistentiam redigi potest, massaque semiliquida quassando in crassam crystallorum congeriem acido concentrato humectatam transit. Ex huius quidem exterioribus partibus alcohole absoluto acidum inquinans extrahi potest, unde vero massa invo-

luero durefacto circumdatur, dum in interiore parte acidum adhuc continetur. Carbonatibus vero basium, quae infirmiores vulgo nuncupantur v. c. niccolico et cadmico acidum plane satiari potest, et evaporando sales illarum basium, facillime deliquescentes obtinentur, quos nondum indagavi. Solutio tetrathionatis plumbici evaporata continuo deponit crustas sulphatis atque dithionitis plumbici cum sulphure libero mixtas, quae, dum paullatim in solutione acidi abundantia exoritur, egressum denique acidi sulphurosi excitant. Tetrathionatem cupricum obtinere nequivi, e cuius solutione concentrata praecipitat corpus e rubro-fuscum in lamellis splendentibus, acido sulphurico nascente.

Sic inter omnes tetrathionates quatuor tantum mihi suppeditavi, praecipitans acidum tetrathionicum concentratum, et mixtum cum solutionibus acetatium, alcohole absoluto, qua ratione tetrathionas in crystallis depositus, denuo aqua solutus et alcohole praecipitatus ab acetate liber evasit.

T e t r a t h i o n a t e m k a l i c u m in crystallis mensurabilibus obtinui, solvens salem sufficiente aqua calore + 60°, alcoholem affundens, donec praecipitatum ab eo effectum caloris ope difficile solutu reddebatur, deinde solutionem lente refrigerans. Tanta est acidi tetrathionici ad kali affinitas, ut si solutionibus concentratis nitratis kalici et tetrathionatis niccolici mixtis alcohol absolutus affusus sit, tetrathionas kalicus in crystallis deponatur, nitras niceo-

licus in solutione remaneat. Neque minus, ubi acido tetrathionico concentrato admiscentur solutiones nitratis vel chloreti kalici, tetrathionas kalicus in crystallis bene definiendis deponitur, dum acida nitricum vel hydrochloricum libera remanent. Tetrathionas kalicus paratur directa quoque via, si solutioni dithionitis (a sulphite et carbonate plane liberae) concentratae adiicitur iodum, donec color atro-ruber nascens non amplius disparcat. Si, iodum adiiciens, refrigerando, ne nimius nascatur calor, impedias, parva tantum pars tetrathionatis in sulphur et trithionatem decomponitur. Iam primis operationis stadiis tetrathionas praecipitatur, iodetum vero in solutione remanet, a quo ille abluendo alcohole absoluto facile liberari potest. Crystalli magnae longum per tempus conservari non possunt, nam quum in cavernis solutionis partem includant, haec, sulphur deponens in trithionatis solutionem paullatim se convertit. Si vero crystalli recenter paratae pulverantur et in vacuo supra acidum sulphuricum bene siccantur: invariabiles sunt. Sal ita siccatus calori + 120° complures per horas sine periculo exponi potest. Ad + 130° in gas sulphurosum, sulphur et sulphatem decomponi incipit, sed residuum salis candefacti praeter sulphatem semper parvam quantitatem sulphureti continet. Salis in pulverem subtilissimum redacti et in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum desiccati hasce institui analyses:

I. 0,6838 gr. candefacta, tum acido sulphurico hu-

mectata et iterum calori rubro vehementi exposita reliquere 0,3934 gr. sulphatis kalici neutralis.

II. 0,8738 gr. cum solutione 2,5 gr. cyaneti hydrargyrici cocta praebuere 0,7919 gr. praecipitati nigri. E solutione filtrata chloreto barico 1,3708 gr. sulphatis barici praecipitata sunt. Praecipitatum nigrum, aqua regis et ope solutionis nitricae chloratis kalici plane solutum chloreto barico praebuit 1,3526 gr. sulphatis barici.

Praecipitatum nigrum igitur constitit e 0,1856 gr. sulphuris et 0,6063 gr. hydrargyri, cui 0,0485 gr. oxygenii aequivalent. Ex 1,3708 gr. sulphatis barici vero 0,4701 gr. acidi sulphurici computantur, quae consistunt ex 0,1880 gr. sulphuris et 0,2821 gr. oxygenii.

Unde universae et sulphuris et oxygenii quantitates computantur:

$$S = 0,1880 \text{ gr.} + 0,1856 \text{ gr.} = 0,3736 \text{ gr.}$$
$$O = 0,2821 \text{ gr.} - 0,0485 \text{ gr.} = 0,2336 \text{ gr.}$$

Quae resultata, cum quantitate kali analysi prima reperti collata, talem salis compositionem praebent:

	sec. analys. I.	sec. analys. II.	atom.	e calculo
$\dot{K}$	31,11		1	31,18
S		42,54	4	42,35
O		26,60	5	26,47
				100,00

Numeri analysi secunda accepti hoc praecipue memorandum praebent: Sulphuris copia et in praecipitato nigro

et in acido sulphurico nato contenta fere eadem est, oxygenium vero, hydrargyro aequivalens, est sexta fere pars oxygenii, quod acido sulphurico continetur. Facile igitur perspicitur, decompositionem factam esse prope secundum formulam:

$$S^4O^5 + HO + HgCy = 2SO^3 + S + HgS + HCy$$

Tetrathionas baricus. Sal iam descriptus a Fordos et Gélis, et a Plessy, secundum analyses utriusque congruentes duo aequivalentia aquae continet, quorum unum emittitur in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum, alterum vero calore fortiori una cum decompositione salis.

Tetrathionas stronticus minus perfecte, quam sal baricus, alcohole praecipitatur. Salis in tenuibus prismatibus iterum crystallisati et charta bibula siccati.

0,5030 gr. candefacta, tum acido sulphurico humectata et iterum candefacta reliquere 0,2207 gr. sulphatis strontici.

	sec. analys.	atom:	e calculo
$\dot{S}r$	24,78	1	24,74
S^4O^5		1	49,54
$\dot{H}$		6	25,72
			100,00

Frustra conatus sum hunc salem parare iodum addens solutioni dithionitis strontici; nam primis partibus additis nec digerendo nec refrigerando mihi contigit, ut arcerem

decompositionem salis in gas sulphurosum, sulphur et sulphatem.

Tetrathionas plumbicus. Salis in lamellis splendentibus, uti sal stronticus parati et siccati.

1,5016 gr. saepius acido nitrico fumante humectata leniterque candefácta reliquere 0,9766 gr. sulphatis plumbici.

	sec. analys.	atom.	e calculo
$\dot{P}b$	47,87	1	47,77
S^4O^5		1	44,53
$\dot{H}$		2	7,70
			100,00

IV.

ACIDUM PENTATHIONICUM.

Hoc acidum primo a Wackenroder disiungendo acida sulphurosum et hydrothionicum [1]) paratum atque investigatum est.

Acidum sulphurosum et gas hydrothionicum, si plane desiccata sunt, nullam inter se praebent reactionem, quod satis constat nec a quoquam negatum est. Neque minus cognitum est, decomponi inter se aqua praesente, nam utuntur viri chemici aqua hydrothionica ad investigandas parvas acidi sulphurosi quantitates.

De modo vero, quo hoc fiat, multorum excellentium

[1]) Arch. Pharm. 47, 272—288 et 48, 140.

virorum — sic primo aspectu videri posset — oppugnant sententiae. Secundum Thenard[1]) volumen unum acidi sulphurosi condensat volumina duo hydrothionici, sulphure et aqua nascentibus, secundum aequationem:

$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO.$$

Thomson[2]) vult, duo volumina acidi sulphurosi condensare tria volumina hydrothionici, formantia magma, quod contineat acidum peculiare, sulphure, oxygenio, hydrogenio elementis. Wackenroder[3]) sententiam profert, acida voluminibus aequalibus condensari, nascentibus acido pentathionico, sulphure et aqua, secundum aequationem:

$$5(SO^2 + HS) = S^5O^5 + 5S + 5HO$$

experimentum vero unicum, quod Wackenroder de hac re instituit cum eius opinione minime congruit. Obtinuit enim 7,865 gr. sulphuris praecipitati, deinde solutioni inesse invenit 5,608 gr. sulphuris. Quam ob rem, si recte voluminium aequalium decompositionem statuisset, quoniam numeri prope rationem 7 : 5 exhibent, consequeretur ut acidum atomis quinque sulphuris et sex oxygenii consisteret, nam

$$6(SO^2 + HS) = S^5O^6 + 7S + 6HO.$$

Attamen Wackenroder, positione illa in calculo suo utens, invenit rationem sulphuris et oxygenii 20 : 19, qui-

---

[1]) Berzelius Lehrbuch 5. Ausg. 1, 580.

[2]) Ibidem 1, 495 et 850.

[3]) Arch. Pharm. 48, 142.

bus numeris simpliciores 5 : 5 substituendos esse censuit. Alius etiam error in Wackenroderi dissertatione accuratius perscrutanti obtruditur: quum enim praesumtio illa in unam calculi partem tantum modo quadraret, altera etiam quantitas cognita ad computationem necessaria fuit: quantitas acidi sulphurosi adhibiti. Hanc, dum per eius solutionem cursum celerem acidi hydrothionici perduxit, non diminutam esse, Wackenroder supposuit. Abripitur vero acidi sulphurosi pars eo maior, quo celerior est cursus acidi hydrothionici, quod facillime animadvertere licet experimentum repetenti.

Duo igitur experimentorum genera institui necesse putavi, alterum quod demonstraret rationem sulphuris praecipitati ad sulphur solutum, alterum de compositione acidi ipsa, quae Wackenroderi dissertatione minime definita esse mihi visa est. Primi generis duo institui huncce in modum: 50 gr. aquae ad + 24° acido sulphuroso, e cupro et acido sulphurico concentrato obtento et bene lavato imbuta sunt, deinde gas hydrothionicum inmissum est, donec odor eius praevaluit. Cuius excessu adiuvante calore, expulso, e liquore lacti simili solutione chloreti kalici sulphur praecipitatum est. Filtratum calefactum deinde parvam sulphuris quantitatem deposuit, quae priori addita est. E solutione, nunc calefaciendo non amplius turbata, chloreto barico exigua sulphatis barici quantitas redundavit. In liquore filtrato deinde soluta sunt 20 gr. chloratis kalici, quod factum est sine ulla commutatione, et

solutioni ad + 90° calefactae adiecta quantitas sufficiens acidi hydrochlorici concentrati, quo facto statim exortum praecipitatum sulphatis barici, odore chlori vehementi sparso, odor vero acidi hydrothionici non perceptus est. Sulphur depositum cum solutione calefacta digestum est, donec plane solutum fuit. Nova demum quantitate chloreti barici addita, acidum sulphuricum plane praecipitatum est. Uno experimento quoque pars liquoris filtrati ad siccum evaporata, residuumque calore rubro calefactum est. Massa, barytam continens, acido hydrochlorico plane dissoluta est, quare nullam sulphuris partem vim chlori oxydantem effugisse collegi. Eo modo hosce obtinui numeros:

I. 1,213 gr. sulphuris praecipitata sunt, quae candefacta 0,013 gr. residui reliquerunt. Solutio, sulphure filtratione remoto, primo obtulit 0,047 gr. sulphatis barici, post transgressionem sulphuris in acidum sulphuricum 0,874 gr. sulphatis barici.

II. 1,9444 gr. sulphuris praecipitata sunt. Ex his 1,9337 gr. crucibulo obtecto ad + 120° liquefacta reliquere 1,9303 gr. sulphuris, usta praebuerunt 0,0028 gr. residui. Chloreto barico 0,0793 sulphatis barici, oxydatione ne vero peracta 1,5662 gr. sulphatis barici praecipitata sunt.

Quantitates sulphuris praecipitati in primo experimento, alienorum corporum causa in 1,200 gr., altero in 1,9384 gr. corrigendae sunt, sulphur igitur hocce modo in diversos status divisum fuit:

	I.	II.
sulphur praecip.	10,3	8,19
sulph. acidi polyth.	1	1
sulph. acidi sulphurici	0,05	0,05.

Quae experimenta neque inter se satis, neque omnino, quod ad numeros attinet, cum experimentis aut Thenard aut Thomson, aut Wackenroder congruunt, tamen, si omnia comparas, ratio eorum haecce esse videtur:

Acida sulphurosum et hydrothionicum, varia ratione mixta, varie sese decomponunt. Si solutioni acidi sulphurosi gas hydrothionicum inducis, pro concentratione, celeritate cursus acidi hydrothionici et forsitan etiam pro temperatura solutionis ratio corporum reactione nascentium variabitur.

Ut maiores acidi supra commemorati quantitates mihi suppeditarem, solutioni acidi sulphurosi, acido hydrothionico satiatae, denuo gas sulphurosum inmisi, et sic porro alternatim acida per liquorem duxi, donec stratum sulphuris crassum, limo simile in solo vasis depositum erat. Solutio supernatans, acido sulphurico fortiter imbûta (nam gas sulphurosum e carbone et acido sulphurico paratum nunquam lavi) deinde commixta est carbonate barico humido, parvis partibus adiecto, donec plane libera fuit acido sulphurico, quo factum est, ut sulphur adhuc suspensum una cum sulphate barico praecipitatum sit. Balneo vaporis ad + 80° acidum usque ad pondus 1,25 — 1,3 coerceri potest. Continuavi concentrationem, calore sem-

per diminuto, denique in vacuo, donec accepi liquorem, ponderis specifici circiter 1,6 colore subflavo, qui, quamvis acido sulphurico prorsus careret, aqua admixta incaluit. Decomponitur liquor iam ad + 20°, dum gas primum evolvitur odore peculiari, sulphure in superficie separato, deinde vero una cum acido sulphurico oritur gas sulphurosum.

Quum reactiones acidi pleraeque iam a Wackenroder uberrime descriptae sint, pauca tantum de illis dicam. Acidum ipsum in reagentia: nitrates argenticum et hydrargyrosum, chloretum et cyanetum hydrargyrica, acida sulphuricum et hydrochloricum, sulphurosum et hydrothionicum, sulphuretum plumbicum et kali causticum omnino se habet uti acidum tetrathionicum, aliae vero sunt reactiones huius acidi, ubi antea est ammoniaco persaturatum. Quamvis ammoniaco maiori acidi quantitati paullatim addito sulphur semper praecipitet, tamen ubi illico ammoniaci excessum acido admiscueris, nulla prodit visibilis commutatio. In liquore vero hoc modo tractato efficitur

Nitrate argentico celeriter, sed non illico, color e rubro - fuscus, qui, continuo obscuratus, paullatim in praecipitatum nigrum sulphureti argentici se convertit, dum liquor supernatans coloris expers fit.

Cyanetum hydrargyricum in illo liquore statim praecipitatum e fusco - canum, coquendo invariabile procreat.

Sulphydrate sulphammonico praecipitatum sulphuris, in excessu reagentis colore rubro solubile exoritur.

Quibus tribus reagentibus acidum, acidis trithionico vel tetrathionico forte admixtis, facile dignoscendum est.

Praecipitatum album, acetate plumbico tribasico, vel acetate cum ammoniaco caustico exortum, quod Wackenroder cognomine »Pentathionas plumbicus quadribasicus« significat, acido nitrico non plane, sed sulphure relicto dissolvitur, solutio vero, nitrate hydrargyroso addito praecipitatum nigrum deponit, ex quo luculenter apparet, praecipitatum album, si omnino acidum pentathionicum contineat, maxima ex parte acido trithionico vel dithionoso imbutum esse.

Restat, ut commemorem experimenta, quae ad enucleandam sulphuris quantitatem in acido variae concentrationis pertinent. Pondera specifica acidi ope lagunculae parvae, lamina vitrea polita clausae, ad $+ 22^{0}$ erui. Primam mentionem faciam experimentorum, quae ad rationem oxygenii quoque pertinent.

I. 2,5549 gr. acidi, ponderis specifici

$$\frac{12,4706}{10,1088} = 1,2334$$

cum cyaneto hydrargyrico cocta praebuerunt 1,0223 gr. praecipitati nigri, e solutione filtrata 1,5859 sulphatis barici redundarunt, praecipitatum nigrum vero, aqua regia et ope solutionis nitricae chloratis kalici plane solutum praebuit 2,4025 gr. sulphatis barici.

Hoc itaque constitit ex 0,3296 gr. sulphuris et 0,6927 gr. hydrargyri, cui 0,0554 oxygenii aequivalent. Ex 1,5859 gr. sulphatis barici vero redundant 0,5437 gr. acidi sulphurici, quae 0,2175 gr. sulphuris et 0,3262 gr. oxygenii continent.

Universae igitur quantitates et sulphuris et oxygenii computantur:

$$S = 0{,}2175 \text{ gr.} + 0{,}3296 \text{ gr.} = 0{,}5471 \text{ gr.}$$
$$O = 0{,}3262 \text{ gr.} - 0{,}0554 \text{ gr.} = 0{,}2708 \text{ gr.}$$

IV. 1,9190 gr. acidi ponderis specifici

$$\frac{13{,}3415}{10{,}1088} = 1{,}3196$$

cum cyaneto hydrargyrico cocta praebuerunt 0,9710 gr. praecipitati nigri, e solutione filtrata 1,5327 gr. sulphatis barici obtinui. Praecipitatum nigrum vero praebuit 2,3522 gr. sulphatis barici.

Hoc igitur constitit ex 0,3227 gr. sulphuris et 0,6483 gr. hydrargyri, cui 0,0519 oxygenii aequivalent. Ex 1,5327 gr. sulphatis barici vero redundant 0,5257 gr. acidi sulphurici, quae 0,2103 gr. sulphuris et 0,3154 gr. oxygenii continent. Ex his computantur:

$$S = 0{,}2103 \text{ gr.} + 0{,}3227 \text{ gr.} = 0{,}5330 \text{ gr.}$$
$$O = 0{,}3154 \text{ gr.} - 0{,}0519 \text{ gr.} = 0{,}2635 \text{ gr.}$$

VII. 1,1800 gr. acidi ponderis specifici

$$\frac{15{,}2262}{10{,}1088} = 1{,}5062$$

cum cyaneto hydrargyrico cocta praebuerunt 0,8490 gr.

praecipitati nigri, et solutione filtrata 1,3579 gr. sulphatis barici redundarunt, praecipitatum nigrum vero 2,0717 gr. sulphatis barici exhibuit.

Hoc itaque constitit ex 0,2842 gr. sulphuris et 0,5648 gr. hydrargyri, cui 0,0452 gr. oxygenii aequivalent. Ex 1,3579 gr. sulphatis barici vero 0,4657 gr. acidi sulphurici computantur, quae ex 0,1863 gr. sulphuris et 0,2794 gr. oxygenii consistunt. Ex his computantur:

$$S = 0{,}1863 \text{ gr.} + 0{,}2842 \text{ gr.} = 0{,}4705 \text{ gr.}$$

$$O = 0{,}2794 \text{ gr.} - 0{,}0452 \text{ gr.} = 0{,}2342 \text{ gr.}$$

Quibus in tribus analysibus ponderis quantitates sulphuris et oxygenii praebent rationem prope 2 : 1, sive aequivalentium rationem 1 : 1. Neque minus e numeris apparet, quot atomi in acido coniunctae sint; quum enim sulphuris quantitates et in acido sulphurico et in praecipitato nigro prope rationis 2 : 3 sint, oxygenii vero et in acido sulphurico et hydrargyro aequivalentis quantitates rationis sint prope 6 : 1, concludere licet, decompositionem hocce modo factam esse:

$$S^5O^5 + HO + HgCy = 2SO^3 + 2S + HgS + HCy$$

aequivalentem igitur acidi quinque atomis sulphuris et quinque oxygenii contineri.

Cetera experimenta hoc modo instituta sunt: Analysibus II, III, V, VI substantia pensa, ope aquae in cucurbitam vitream vecta, solutio concentrata chloratis kalici affusa et mixta, deinde acidum hydrochloricum adiectum est. Sic maior pars sulphuris statim in acidum sulphu-

rieum, ehloro exeunte conversa, minor pars praeeipitata, quae analysibus V et VI digerendo ealore quoque soluta est. Gas hydrothionicum ope ehartae solutione plumbiea imbutae nunquam pereepi. Emittitur vero ponderabilis certe quantitas eiusdem, si chlorum perdueis in acidum, aut si acidum ad solutionem hydroehlorieam chloratis kalici admittis, aut viee versa, nam his casibus non universis acidi partibus chlorum eonfestim praebitur, sed singulis etiam aeidum hydroehloricum. Aeidum ad analysin VI adhibitum ponderis speeifiei

$$\frac{14,8956}{10,1088} = 1,4735$$

fuit.

Haeee analysium resultata sunt:

numerus analyseos.	pond. spec. acidi.	subst. adh. in gr.	sulph. baric. in gr.	sulphur in gr.
I	1,2334	2,5549	3,9884	
II	idem.	4,3230	6,6959	0,0017
III	idem.	1,9712	3,0762	0,0013
IV	1,3196	1,9190	3,8849	
V	idem.	1,0207	2,0760	
VI	1,4735	1,1061	3,0093	
VII	1,5062	1,1800	3,4296	

E quibus sulphuris quantitates computavi, et ponens, acidum aeeurate ex aequivalentibus aequalibus sulphuris et oxygenii eonstare, acidi anhydri quoque et aquae quantitates hae sunt:

numerus analyseos.	pond. spec. acidi.	sulphur in p. c.	acid. anhydr. in p. c.	aqua in p. c.
I	1,2334	21,41	32,11	67,89
II	idem.	21,29	31,93	68,07
III	idem.	21,43	32,14	67,86
IV	1,3196	27,77	41,65	58,35
V	idem.	27,90	41,85	58,15
VI	1,4735	37,32	55,98	44,02
VII	1,5062	39,78	59,67	40,33

Acidum maioris etiam p. s. quam 1,506 accepi, quod vero, ex antlia pneumatica receptum et ad $+22^{0}$ calefactum inter pendendum decompositum est, priusquam eius pondus inter $\frac{16,1}{10,1088}$ et $\frac{16,2}{10,1088}$ accuratius eruere potuissem.

Alia via acidum pentathionicum iampridem a Persoz[1]) paratum, sed ab eo pro acido dithionoso habitum est. Accepit enim acidum, dithionitem plumbicum acido hydrothionico decomponens, atque, dum sulphuretum plumbicum separatum est, obtinuit liquorem acidum, quem sine decompositione in vacuo ad pond. spec. c. c. 2,0 concentravit. Quo cum experimento Pelouzii dictum quoddam congruere non videtur. Qui quidem[2]) quum dithionitem plumbicum acido hydrothionico tractaret, quamvis gas hydrothionicum abundaret, magnam quidem acidi (di-

[1]) Journal de chim. méd. 16, 383.

[2]) Annales de chimie et de phys. III. Sér. 4, 87.

thionosi) quantitatem in liquore fuisse, sed decompositionem eius celeriter progressam esse dicit — Quo factum sit, ut uterque chemicus recte observasset, hic paucis exponam:

Paravi enim acidum, aquae inmittens gas hydrothionicum, tum in aquam paullatim iniiciens dithionitem plumbicum modo paratum adhuc humidum, neque prius novam quantitatem inmisi nisi quantitas antea inmissa plane nigruisset. Liquorem acidum celeriter a sulphureto plumbico decantatum in balneo vaporis, calore miti ad + 40° coercui, ubi, ut Persoz, iam dixit, minima tantum quantitas sulphuris deposita est.

Reactiones acidi omnino sunt eaedem atque acidi pentathionici: nitrate argentico praecipitatum flavum nigrescens, nitrate hydrargyroso flavum invariabile, eadem praebet phaenomena, ubi antea ammoniaco persaturatum, deinde solutionibus nitratis argentici vel cyaneti hydrargyrici vel sulphydratis sulphammonici commixtum est. Nec non sulphuretum plumbicum additum acidi sulphurosi evolutionem efficit. Eandem reactionem sulphuretum plumbicum praebet, quod acido parato demittitur, si per aliquot tempus in liquore acido remanere sinas. Nunc quoque facile est ad explicandum, cur Persoz et Pelouze, eandem, ut primo aspectu videtur, viam secuti, diversa resultata adepti sint: Persoz enim liquorem acidum celeriter a sulphureto plumbico defusit, Pelouze autem gas sulphurosum, sulphureti plumbici contactu evolutum, e spontanea acidi decompositione proficisci putavit.

Quamvis analysin de hoc acido nondum institui, verisimillimum tamen mihi videtur, esse pentathionicum. Nam praeter reactiones memoratas, acidum si paras, sulphuretum plumbicum depositum purum non esse, sed magnam sulphuris quantitatem continere mox videbis. Acidum dithionosum igitur hic quoque in sulphur et acidum sulphurosum decomponi, hoc autem, in gas hydrothionicum perductum reagens, denuo sulphur et acidum pentathionicum procreare patet.

V.

ACIDUM PENTATHIONICUM ET BASES.

Experimentis meis mihi non contigit satiare acidum carbonatibus alcalicis. Priusquam enim momentum saturationis consecutus essem, sulphur depositum est, eoque prius, quo magis coercita erat solutio. Quum egomet hac de causa nihil amplius experimentatus sim, afferam tamen, quae alii in hoc genere invenere.

Lenoir[1]) acidum pentathionicum crudum, e quo sulphur concentratione praecipitatum fuerat, satiavit carbonate barico. Commemorat praecipitatum neque sulphatis barici neque sulphuris, obtinuit vero e solutione neutrali alcohole absoluto sal compositione $\dot{Ba}S^5O^5 + 2\dot{H}$.

---

[1]) Annalen der Chem. Pharm. 62, 254.

Wackenroder [1]) acidum pentathionicum crudum, et acidum sulphuricum, et sulphur suspensum continens, satiavit carbonate barico, quo factum est, ut et sulphur et acidum sulphuricum remota sint. In solutione limpida et neutrali rationem atomorum barytae ac sulphuris invenit e tribus experimentis:

1 : 4,128, 1 : 5,23, 1 : 5

In Ludwigii [2]) experimentis in satiando acidum pentathionicum limpidum sulphur quoque denuo demissum est. Obtinuit e solutionibus, alcohole praecipitatis sales secundum formulam: $MO, S^4O^5 + MO, S^5O^5$ compositos, e lixivia salis kalici verum etiam tetrathionatem kalicum purum. Unde apparet, acidum pentathionicum, carbonate kalico adhibito plus dimidiam quintae atomi sulphuris dimittere, aliis vero, barico sive plumbico prope dimidiam.

Equidem acetatem kalicum siccum, alcohole 96% solutum solutioni acidi pentathionici p. s. 1,32 admiscui, ita ut quantitas acetatis praevaleret. Copiosum praecipitatum album, inde exortum, alcohole ablutum, siccatum et aqua tepida solutum, qua operatione magna quantitas sulphuris cani colatorio retenta est. Solutionem tepidam alcohole tractavi, uti iam in capite de tetrathionate kalico descripsi, crystallosque post dimidiam horam, solutione lente refrigerata, exortas, pulveratas, in vacuo supra acidum sulphuricum concentratum siccatas ad analysin adhibui.

---

[1]) Arch. Pharm. 47, 280.

[2]) Arch. Pharm. 51, 295.

I. 0,9297 gr. gradatim ad calorem rubrum candefacta, deinde acido sulphurico humectata (ubi gas hydrothionicum evolutum est) atque iterum candefacta reliquerunt 0,5330 gr. sulphatis kalici.

II. 0,7023 gr., acido nitrico fumante tractata praebuere 2,1533 gr. sulphatis barici et 0,0086 gr. sulphuris.

III. 1,0152 gr. eodem modo tractata praebuerunt 2,9075 gr. sulphatis barici et 0,0382 gr. sulphuris.

IV. 0,5860 gr. acido nitrico fumante, tum solutione nitrica chloratis kalici tractata praebuerunt 1,8368 gr. sulphatis barici et 0,0005 gr. sulphuris.

V. 0,4063 gr. calcinata, tum modo ad analys. I. commemorato tractata reliquerunt 0,2312 gr. sulphatis kalici.

VI. 0,7604 gr. exhibuere 0,4346 gr. sulphatis kalici.

VII. 0,3190 gr. acido nitrico oxydata, deinde solutione nitrica chloratis kalici calefacta, donec omne sulphur solutum fuerit, praebuere 1,0064 gr. sulphatis barici.

Secundum analyses.

	I.	II.	III.	VI.	V.	VI.	VII.
$\dot{K}$	31,01				30,78	30,91	
S		43,08	43,28	43,05			43,28
O							

	atom.	e calculo.
$\dot{K}$	1	31,18
S	4	42,35
O	5	26,47
		100,00.

Quamquam e maiore excessu, quem numeri reperti supra numerum calculatum sulphuris praebent, salem pentathionate inquinatum esse auguratus sum, tamen ammoniaco cum nitrate argentico vel cyaneto hydrargyrico praesentia acidi pentathionici demonstrari non potuit.

Restat, ut quaedam de constitutione theoretica acidorum sulphuris dicam. Non sum nescius, et Millon[1]), et Plessy[2]) theorias huius rei proposuisse: tamen uberius exponere deberem, quam propter angustos huius dissertationis limites fieri potest, si omnia prodere vellem, quae de illis systematibus in utramque partem dici possint. Qua re ea tantum proferam, quae ex meis experimentis redundare puto.

Jam patet ex analysibus supra commemoratis, acidum dithionosum, ubi acido validiore a basibus secernatur, statu nascente cum cyaneto hydrargyrico ita disiungi, ut una atomus sulphureti hydrargyrici, una acidi sulphurici prodeant, acida vero polythionica ita, ut una atomus sulphureti hydrargyrici, duaeque acidi sulphurici prodeant, reliquum autem sulphur, si quid sit, non amplius alia corpora decomponere, sed dimitti:

---

[1]) Annales de Chim. Phys. III. Sér. 7, 298.
[2]) Ibidem. III. Sér. 20, 173.

$$S^2O^2 + HO + HgCy = SO^3 + HgS + HCy$$
$$S^3O^5 + HO + HgCy = 2SO^3 + HgS + HCy$$
$$S^4O^5 + HO + HgCy = 2SO^3 + HgS + S + HCy$$
$$S^5O^5 + HO + HgCy = 2SO^3 + HgS + 2S + HCy$$

Nihil igitur dilucidius mihi apparet, quam considerari acida illa composita ex una atomo acidi dithionosi, una atomo acidi sulphurici, coniunctis numero sulphuris atomorum quolibet. Sit ergo:

$$S^3O^5 = SO^3 + S^2O^2$$
$$S^4O^5 = SO^3 + S^2O^2 + S$$
$$S^5O^5 = SO^3 + S^2O^2 + 2S.$$

Compositio autem acidorum Plessy, S^5O^7 et S^6O^7, quae sulphure dimisso ex acido, quae eandem cum pentathionico habeat compositionem atomisticam[1]), forsitan ex S^7O^7 gignuntur, verisimiliter haecce est:

$$S^5O^7 = SO^3 + 2S^2O^2$$
$$S^6O^7 = SO^3 + 2S^2O^2 + S$$
$$S^7O^7 = SO^3 + 2S^2O^2 + 2S.$$

quamvis de illorum cum cyaneto hydrargyrico decompositione nihil adhuc certius constet.

Quomodo autem acidum dithionosum ipsum compositum est? Num est oxacidum, an hydracidum, salesque eius haloidici?

Berzelius[2]) de cyaneto hydrargyrico dicit: »Haec combinatio nullo oxacido, sed hydracidis tantum disiungitur.«

---

[1]) Cf. Fordos et Gélis. Compt. rend. 25, 623.

[2]) Lehrbuch 5te Auflage 3, 871.

Cyanetum hydrargyricum re vera non disiungitur acidis sulphurico, hyposulphurico, sulphuroso: disiungitur autem acidis dithionoso et polythionicis. Illa igitur oxacida sunt, haec aut hydracida sunt, aut hydracidum componentibus eorum inest. Quod hydracidum, scilicet acidum hydrothionicum, non solum se ostendit, oxyda argenticum, hydrargyricum, cupricum in sulphureta commutans, sed etiam statu libero expellitur, si dithionitem ammonicum coquis, vel trithionatem kalicum acido hydrochlorico tractas, vel acida tetrathionicum et pentathionicum ipsa acido hydrochlorico vel acido sulphurico non nimis concentrato commisces. Oppugnari huic sententiae videtur factum, quod ex dithionitibus et trithionatibus, si acidis dilutis, tractantur, sulphur et acidum sulphurosum dimittuntur, non acida hydrothionicum et sulphuricum. Jam vero constat, sulphur et acidum sulphurosum exoriri quoque, si gas hydrothionicum siccum acido sulphurico inducatur, itaque etiam acida, si utrumque in statu nascente deprehenditur et acidum hydrothionicum nullum corpus invenit, quod in sulphuretum commutet, eandem decompositionem praebere possunt.

Quam rationem sequens hancce praebeo tabulam, in quam recepi neque acida, que adhuc in opinionibus tantum quorundam exstiterunt, uti acida: S^2O^3, S^3O^4, vel S^7O^8, neque acidum a Plessy[1]) compositione S^5O^6 de-

[1]) Comptes rendus 21, 473.

scriptum, quoniam hoc ab illo nunc non simplex, sed acidis S^4O^5 et S^6O^7 commixtum habeatur [1]).

Oxacida

SO^2

SO^3.

Oxacidum compositum

$$S^2O^5 = SO^3 + SO^2.$$

Hydracidum

HS.

Hydracida composita

$$S^2O^2 + HO = SO^3 + HS$$

$$S^5O^7 + 2HO = 3SO^3 + 2HS$$
$$S^6O^7 + 2HO = 3SO^3 + 2HS + S$$
$$S^7O^7 + 2HO = 3SO^3 + 2HS + 2S$$

$$S^3O^5 + HO = 2SO^3 + HS$$
$$S^4O^5 + HO = 2SO^3 + HS + S$$
$$S^5O^5 + HO = 2SO^3 + HS + 2S.$$

Qua ex classificatione magnum quoque elucet discrimen, quod est inter acidum hyposulphuricum (dithionicum

1) Annales de Chim. Phys. III. Sér. 20, 126.

Berzelii) et seriem acidorum polythionicorum, quae quinque quoque atomos oxygenii continere videntur. Si revera nemini adhuc contigit acidum trithionicum, sulphure dimisso in acidum hyposulphuricum transducere: verisimile quoque non est, acidum S^5O^7, ut Plessy vult, in acida hypothetica S^4O^7 vel S^3O^7 commutari posse.

Ad computationes usus sum tabulis chemicis, quas edidit Marchand inscr.: Chemische Tafeln zur Berechnung der Analysen. Nach den neuesten Bestimmungen entworfen von R. F. Marchand. Leipzig 1847.

VITA.

Natus sum ego Fridericus Christianus Ludovicus Kessler die tricesimo mensis Aprilis a. XXIV Francofurti ad Oderam, patre optimo Georgio Guilelmo, praematura morte mihi erepto, matre dilectissima Friderica e gente Heim, quam adhuc superstitem veneror. Fidei addictus sum evangelicae. Gymnasium Koellnianum frequentavi inde ab infima classe usque ad classem quartam, quum sequens parentes meos Arnsbergam in Guestphalia traductus sum, ubi vere a. XXXVI inter discipulos gymnasii, quod illa urbe directore ill. Hoegg adhuc floret, receptus et anno XLI testimonio maturitatis instructus in universitatem literarum Friderico-Guilelminam Rhenanam me contuli ibique t. t. rectore magnifico G. Bischoff numero civium academicorum adscriptus sum.

Per duos deinde annos scholis interfui virorum ill. ill. van Calker de logice, Argelander de trigonometria, Pluecker de physice experimentali, de electromagnetismo, de algebra, de geometria analytica, de calculo differentiali et integrali, Radicke de mechanice, Noeggerath de geologia, de mineralogia et de geognosia, Goldfufs de petrefactologia et de zoologia, G. Bischoff de chemia experi-

mentali; tum in universitatem literarum Berolinensem me contuli, ubi lectiones frequentavi virorum ill. ill. Trendelenburg de historia philosophiae, Ranke de historia recentiore, Dove de physice experimentali, de optice, de meteorologia, Lichtenstein de zoologia, G. Rose de mineralogia, Mitscherlich de phyto- et zoochemia, neque non unam per hiemem experimentis analytico-chemicis in laboratorio viri ill. Rammelsberg, deinde unum per annum in laboratorio viri doctissimi Sonnenschein operam dedi.

Quorum omninum virorum ill. ill. memoriam semper pia grataque mente colam, imprimis vero gratissimo animo nunquam nomen viri celeberrimi Mitscherlich non prosequar, qui pro eximia sua liberalitate inde ab auctumno a. XLV in laboratorium suum me recepit et mihi, qua est doctrina atque humanitate, occasionem experimentorum instituendorum dedit exoptatissimam.

THESES.

1. Errant qui pondera atomica omnia hydrogenii multipla esse contendunt.
2. Chemiae studium ad mineralogiam bene tractandam maximi esse momenti.
3. Fluorum non esse elementum.